

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА В ПРИСУТСТВИИ НЕОДИМСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ В ТУРБУЛЕНТНЫХ ПОТОКАХ

© Э. Н. Мифтахов¹, И. Ш. Насыров², С. А. Мустафина¹, В. П. Захаров¹

¹ Башкирский государственный университет,
450076, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32

² ОАО «Синтез каучук»,
453110, Республика Башкортостан, г. Стерлитамак, ул. Техническая, д. 14
E-mail: promif@mail.ru

Поступила в Редакцию 20 февраля 2020 г.

После доработки 3 августа 2020 г.

Принята к публикации 12 августа 2020 г.

Представлены результаты исследования кинетики процесса получения полиизопрена в присутствии неодимсодержащих каталитических систем в условиях предварительного гидродинамического воздействия на стадии приготовления каталитического комплекса. Математические методы исследования позволили расширить результаты лабораторных исследований до масштаба непрерывного промышленного производства и оценить влияние дозировок триизобутилалюминия и диизобутилалюминийгидрида на молекулярные характеристики получаемого продукта. Продемонстрирована существенная роль в механизме ограничения роста полимерных цепей триизобутилалюминия, присутствующего изначально в составе каталитического комплекса.

Ключевые слова: полиизопрен; молекулярно-массовое распределение; неодимовый катализатор; СКИ-5

DOI: 10.31857/S0044461821010114

Результатом активных исследований в области лантаноидсодержащих каталитических систем [1, 2] стало внедрение данного типа катализатора в процесс производства синтетического изопренового каучука. Одной из ключевых особенностей лантаноидсодержащих каталитических систем является способность образовывать полимерные цепи главным образом с 1,4-присоединением звеньев [3, 4]. Лантаноидсодержащие катализаторы являются 1,4-*цис*-регулирующими [5], среди возможных вариантов присоединения мономера в полимерную цепь возможно небольшое содержание только 3,4-звеньев. Промышленно реализованным лантаноидсодержащим катализатором полимеризации изопрена является каталитическая система на основе хлорида неодима [6]. Эта система достаточно проста в приготовлении, имеет высокую полимеризационную активность, позволяет получать полимер с высокой стерео- и региоселективностью (содержание *цис*-1,4-звеньев

более 97%, присоединение 1,4-звеньев изопрена исключительно по типу голова–хвост) и с заданными молекулярными параметрами [7, 8]. В процессе синтеза полиизопрена олигомеры изопрена и гель-фракция не образуются. Эти особенности позволяют приблизить товарный каучук по своим потребительским свойствам к натуральному каучуку.

Полиизопрен, получаемый в присутствии неодимсодержащих каталитических систем, в России известен под торговыми марками СКИ-5, активно применяющийся в шинной и резинотехнической промышленности, и СКИ-5ПМ, который применяется при изготовлении цветных резиновых изделий, обуви и изделий для пищевой промышленности и медицины.

Одной из особенностей молекулярно-массового распределения при синтезе полиизопрена в присутствии микрогетерогенных каталитических систем является высокая полидисперсность. Это связано с

наличием в системе кинетически неэквивалентных активных центров, способных производить макромолекулы определенной массы. В силу гетерогенной природы катализатора возникающая полицентровость вполне логично объясняется наличием дефектов кристаллической решетки, а также характерных для катализатора различных шероховатостей на его поверхности [9]. Достаточно распространенным способом модификации каталитической системы является введение добавок реагентов, которые способствуют диспергированию частиц катализатора и увеличивают его активность. Отдельно стоит выделить способ воздействия на поверхностную структуру катализатора путем изменения гидродинамического режима [10, 11]. Данный подход к улучшению молекулярных характеристик полимеров наиболее применим в условиях промышленного производства. В связи с этим интерес представляет исследование физико-химических закономерностей полимеризации изопрена в присутствии модифицированных под действием гидродинамического воздействия каталитических систем на стадии их приготовления с использованием средств математического моделирования [12].

Цель работы — физико-химические исследования кинетики процесса полимеризации изопрена в присутствии неодимсодержащих каталитических систем, а также оценка влияния различных дозировок диизобутилалюминийгидрида на молекулярные характеристики получаемого продукта с применением средств математического моделирования.

Экспериментальная часть

Для проведения исследований использовали: хлорид неодима, $\text{NdCl}_3 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$, получен осушкой товарного гексагидрата хлорида неодима с содержанием $\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{TREO} = 99.90$ мас% (TREO — сумма оксидов редкоземельных элементов); изопентан (2-метилбутан), C_5H_{12} , по ТУ 38.103415–78 с изм. 1–55, массовая доля основного вещества не менее 96.5%; изопрен (2-метил-1,3-бутадиен), $i\text{-C}_5\text{H}_8$, по ТУ 38.103659–88, сорт высший, массовая доля основного вещества не менее 97.0%; пиперилен (1,3-пентадиен), C_5H_{10} , по ТУ 38.10330–83 с изм. 1–3, марки П-1, массовая доля основного вещества не менее 97% (техническая смесь *цис*- и *транс*-изомеров в соотношении 35:65); триизобутилалюминий технический по ТУ 38.103154–79 с изм. 1–8, сорт высший, $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$, массовая доля основного вещества не менее 40%; изопропиловый спирт, ИПС (2-пропанол), $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$, ГОСТ 9805–84, марка «абсолютированный», мас-

совая доля основного вещества не менее 99.7%; парафин нефтяной жидкой фракции $\text{C}_{14}\text{--C}_{17}$, по ТУ 0255-023-05766480–2006, марка «А».

В лабораторных условиях с использованием неодимовой каталитической системы состава $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{ИПС} - \text{ТИБА} - \text{Pip} = 1/13/2.6$ [ТИБА — $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$, Pip — пиперилен], приготовленных из суспензии $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{ИПС}$ в жидком парафине фракции $\text{C}_{14}\text{--C}_{17}$ двумя разными способами, проводили полимеризацию изопрена в растворе изопентана при следующих условиях: концентрация изопрена $c_M = 1.5$ моль \cdot л $^{-1}$, катализатора $c_{\text{Nd}} = 0.7$ ммоль \cdot л $^{-1}$, температура 20°C, одинаковая конверсия. В первом способе приготовления катализатора использовали суспензию изопропанольного комплекса хлорида неодима, полученную путем перемешивания осушенного от кристаллогидратной воды хлорида неодима $\text{NdCl}_3 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ с расчетным количеством изопропилового спирта в жидком парафине, во втором способе суспензию $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{ИПС}$ подвергали гидродинамическому воздействию в трубчатом турбулентном аппарате диффузор-конфузорной конструкции. В опытах варьировали содержание изопропилового спирта, внедренного в комплекс хлорида неодима. Содержание NdCl_3 в суспензии составляло 9 мас% по неодиму.

Для проведения анализа кинетической неоднородности двух катализаторов проводилось решение обратной задачи формирования молекулярно-массового распределения синтезированных полиизопренов [13, 14]. Целью ее решения является нахождение функции распределения активных центров $\varphi(\lambda)$ исходя из соотношения

$$q_{\text{эксп}}(M) = \int_0^{\infty} \varphi(\lambda) K(\lambda, M) d\lambda, \quad (1)$$

где $q_{\text{эксп}}(M)$ — экспериментальная кривая молекулярно-массового распределения; $K(\lambda, M)$ — функция, отражающая механизм полимеризации; λ — статистический параметр полимеризации Френкеля.

В постановке задача (1) представляет собой интегральное уравнение Фредгольма первого рода. В качестве ядра интегрального уравнения (1) можно использовать функцию распределения Флори $q_n(M) = \beta e^{-\beta M}$, имеющую наиболее общий характер по отношению к процессам ионно-координационной полимеризации диенов [13].

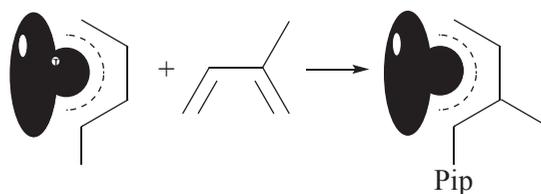
Поскольку малым возмущениям входного параметра $q_{\text{эксп}}(M)$ могут соответствовать большие отклонения решений $\varphi(\lambda)$, данная задача является некорректно поставленной, для численного решения которой применялся метод регуляризации Тихонова [15, 16].

В результате проведенного исследования [17] было обнаружено, что кинетическая неоднородность неодимового катализатора $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{ИПС}$ –ТИБА–Pip определяется количеством входящего в состав каталитического комплекса изопропилового спирта. В случае, когда содержание изопропилового спирта на 1 моль NdCl_3 находится в интервале значений 0.75–1.71 моль, катализатор на основе неодима характеризуется наличием двух типов активных центров: типа A_{Nd} (с характерным для него значением молекулярной массы $\ln M = 12.8$) и типа B_{Nd} ($\ln M = 14.1$). В случае увеличения содержания изопропилового спирта в составе комплекса до значения 1.95–2.43 каталитическая система преобразуется в систему, содержащую один тип активного центра C_{Nd} (монокцентровая система). Характерная для данного типа активного центра молекулярная масса составляет $\ln M = 13.4$, а его реакционная способность занимает промежуточное положение между активными центрами типа A_{Nd} и B_{Nd} . Распределение активных центров при различном содержании изопропилового спирта показано на рис. 1.

Обсуждение результатов

Гидродинамическое воздействие на реакционную смесь синтеза $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{ИПС}$ приводит к увеличению содержания в составе комплекса изопропилового спирта и формированию монокцентрового катализатора, состоящего из активных центров типа C_{Nd} . Лигандное окружение (L) неодима с координационным числом 6 может включать $i\text{-Bu}_3\text{Al}$, $i\text{-Bu}_2\text{AlCl}$ и $\mu(\text{Cl}-\text{Nd}-\text{Cl})$. Будем считать также, что изопропиловый спирт полностью удаляется из исходного

1. Рост цепи



2. Передача цепи на мономер

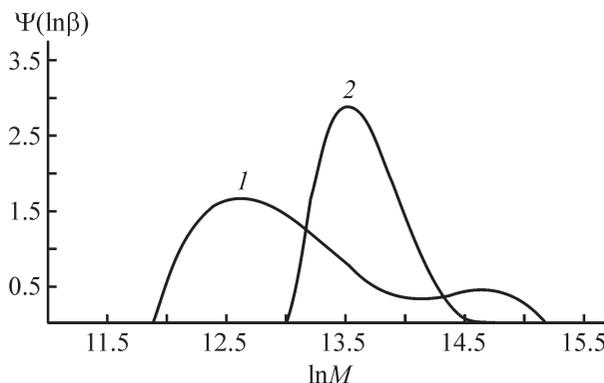
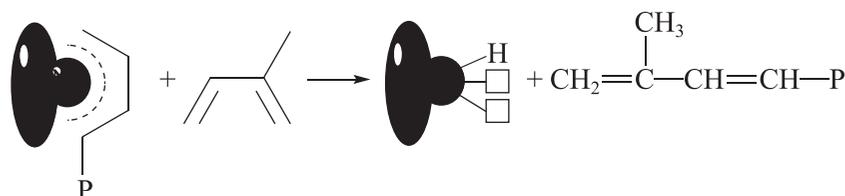
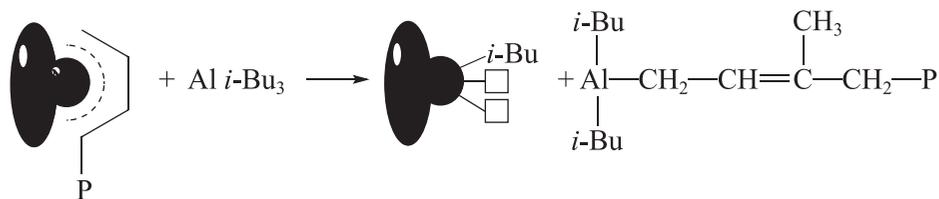


Рис. 1. Распределение активных центров неодимового катализатора $\text{NdCl}_3 \cdot n\text{ИПС}$ –ТИБА–Pip (ТИБА — триизобутилалюминий, Pip — пиперидин) по кинетической неоднородности.

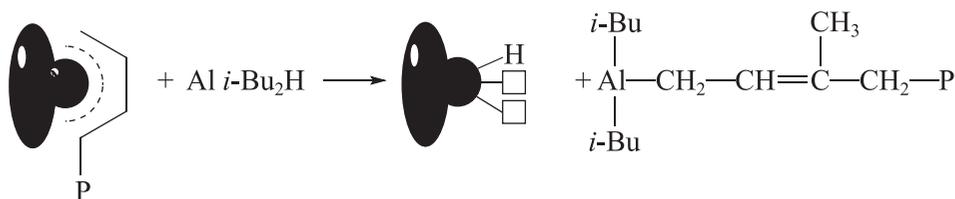
ИПС/ NdCl_3 : 1 — 0.75–1.71, 2 — 1.95–2.43.

внешнесферного комплекса, а стадия инициирования является мгновенной для случая фор-полимеризации с пиперидином. Активный центр содержит как минимум одно звено Pip и существует в виде π_{anti} -комплекса. Рост цепи происходит по σ -связи $\text{Nd}-\text{C}$, которая возникает при $\pi_{\text{anti}} \rightarrow \sigma$ изомеризации активного центра. Регулирование вязкости получаемого 1,4-*цис*-полиизопрена проводится изменением подачи в раствор изопрена смеси диизобутилалюминийгидрида и триизобутилалюминия в пределах от 10 до 50 г·м⁻³ раствора изопрена по диизобутилалюминийгидриду и газообразного водорода в количестве 0.5–1.0 нм³ на 1 т изопрена [6]. На основании проведенных исследований кинетический механизм ведения полимеризации изопрена представим в виде следующих стадий:

3. Передача цепи на триизобутилалюминий



4. Передача цепи на диизобутилалюминийгидрид



Поскольку каждая стадия полимеризации изопрена характеризуется соответствующей скоростью протекания, на основе приведенного механизма можно составить систему обыкновенных дифференциальных уравнений, представляющую собой кинетическую модель процесса [12]. Численное решение системы позволяет сделать прогноз основных молекулярных характеристик и скорости расхода реагентов в течение всего периода полимеризации. Ранее в работах [18, 19] было приведено полное описание математической модели процесса полимеризации изопрена на неодимсодержащей каталитической системе. На основе разработанной математической модели и с учетом преобразований [20], необходимых для описания процесса в каскаде реакторов, был разработан программный комплекс [21], позволяющий прогнозировать основные молекулярные характеристики продукта в непрерывном режиме ведения процесса.

С использованием программного комплекса и построенного кинетического механизма был проведен вычислительный эксперимент по определению основных молекулярных характеристик для непрерывного процесса полимеризации на каталитической системе NdCl_3 -*n*ИПС-ТИБА-Рip. Условия эксперимента задавались близкими к условиям реального действующего производства:

- каталитическая система — NdCl_3 -*n*ИПС-ТИБА-Рip,
- соотношение NdCl_3 /ТИБА/Рip = 1/12/2 моль,
- количество реакторов в каскаде — 3,
- тип реактора — реактор идеального смешения,
- рабочий объем реактора — 16.6 м³,
- начальная температура раствора изопрена в изопентане — 0°C,
- массовый расход — 20 т·ч⁻¹,
- нагрузка на батарею по мономерам — 4.2 т·ч⁻¹,

- концентрация изопрена в изопентане — 15 мас%,
- расход неодимового катализатора — 1 моль NdCl_3 /10 000 моль изопрена,
- дозировка регулятора молекулярной массы (диизобутилалюминийгидрид — АОС) — 0.04 кг на 1 т мономера.

Для проведения расчетов использовались следующие значения кинетических параметров [22]: $k_p = 48 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $k_{a1} = 8.16 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $k_{a2} = 0.96 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $k_m = 0.0048 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, где k_p , k_{a1} , k_{a2} , k_m — константы, характеризующие скорость реакции роста цепи, передачи цепи на диизобутилалюминийгидрид, триизобутилалюминий и мономер соответственно.

Рассчитанные зависимости конверсии и усредненных молекулярных масс удовлетворительно согласуются с результатами эксперимента (рис. 2).

Проведение вычислительных экспериментов с различными дозировками исходных реагентов позволяет оценить их влияние на молекулярную массу синтезируемого полимера. С целью оценки влияния диизобутилалюминийгидрида на молекулярные массы полиизопрена была проведена серия расчетов зависимостей усредненных молекулярных масс (см. таблицу, рис. 3).

Индукционный период (рис. 3) с последующим снижением молекулярных масс объясняется общим снижением концентрации мономера в смеси. В то же время повышение концентрации диизобутилалюминийгидрида в системе приводит к увеличению доли реакций передачи цепи в совокупности с другими реакциями и, как следствие, к ограничению длины полимерных цепей и снижению молекулярной массы.

Следует отметить, что изменение концентрации диизобутилалюминийгидрида от 100 до 10% приво-

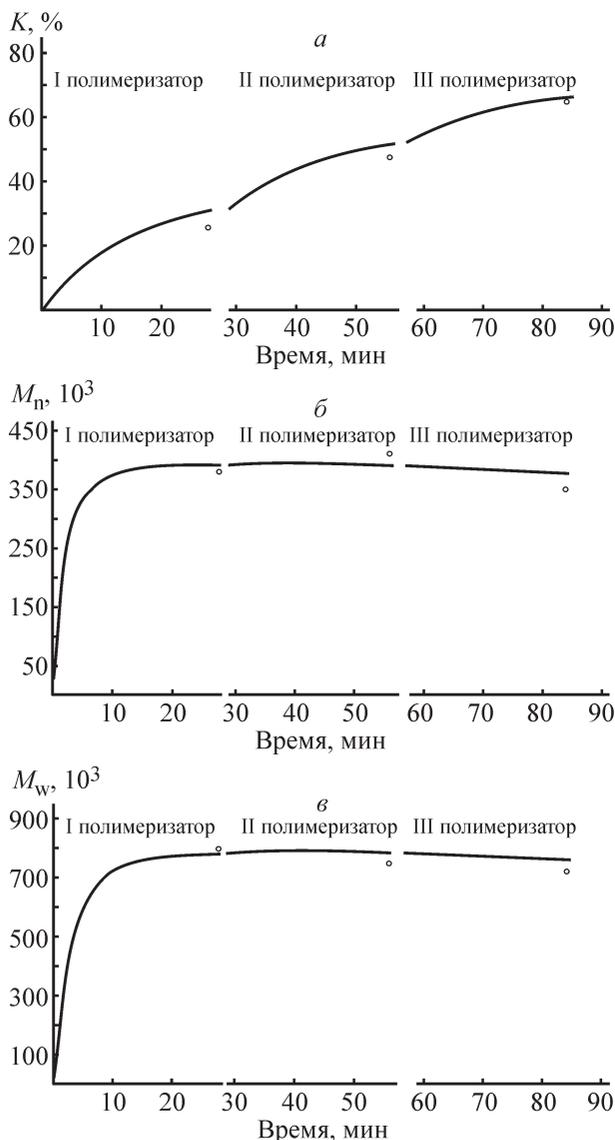


Рис. 2. Зависимость конверсии (а), среднечисленной (б) и среднемассовой молекулярной массы полиизопрена (в) от времени для каждого полимеризатора (линия — результаты вычислений, точки — эксперимент).
Полимеризаторы с I по III — реакторы каскада для организации непрерывного производства.

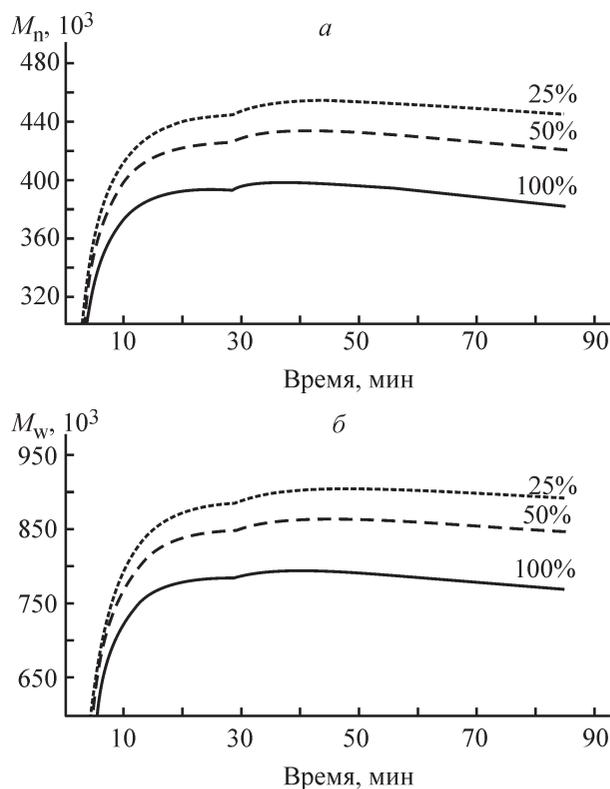


Рис. 3. Зависимость среднечисленной (а) и среднемассовой молекулярной массы полиизопрена (б) от времени при различной дозировке диизобутилалюминийгидрида (25, 50 и 100% от исходной концентрации).

дит к увеличению усредненных молекулярных характеристик. Таким образом, дозируя диизобутилалюминийгидрид в некотором диапазоне исходной концентрации реагентов, можно регулировать значение молекулярной массы получаемого продукта. Однако умеренные изменения значений молекулярных масс свидетельствуют о том, что механизм обрыва цепи в результате взаимодействия с диизобутилалюминийгидридом не является единственным, большое влияние на обрыв цепей также оказывает взаимодействие с триизобутилалюминием, присут-

Расчетные значения усредненных молекулярных характеристик при различной концентрации диизобутилалюминийгидрида при конверсии 75%

Концентрация диизобутилалюминийгидрида от исходной, %	Среднечисленная молекулярная масса M_n	Среднемассовая молекулярная масса M_w	Концентрация диизобутилалюминийгидрида от исходной, %	Среднечисленная молекулярная масса M_n	Среднемассовая молекулярная масса M_w
100	382241	770766	50	421702	847858
90	389531	785026	40	430593	865195
80	397104	799832	30	439867	883269
70	404978	815215	20	449550	902127
60	413171	831211	10	459668	921822

ствующим в системе изначально в составе каталитического комплекса, и взаимодействие растущей цепи с молекулами мономера.

Выводы

Путем решения обратной задачи формирования молекулярно-массового распределения обнаружено, что оказываемое гидродинамическое воздействие на стадии приготовления каталитического комплекса на основе хлорида неодима приводит к увеличению содержания внедренного в комплекс изопропилового спирта и, как следствие, создает условия для формирования моноцентрового катализатора. Использование средств математического моделирования для процесса полимеризации изопрена позволяет проводить исследование по изменению молекулярных характеристик получаемого продукта для периодического/непрерывного режима ведения процесса, в частности, определять влияние различных дозировок диизобутилалюминийгидрида на величину среднечисленной и среднемассовой молекулярных масс. Методами математического моделирования было обнаружено, что существенную роль в механизме ограничения роста полимерных цепей несет триизобутилалюминий, присутствующий изначально в составе каталитического комплекса.

Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (код научной темы FZWU-2020-0027).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Мифтахов Эльдар Наилевич, к.ф.-м.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0471-5949>

Насыров Ильдус Шайхитдинович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8273-3651>

Мустафина Светлана Анатольевна, д.ф.-м.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6363-1665>

Захаров Вадим Петрович, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5997-1886>

Список литературы

- [1] Ren C., Li G., Dong W., Jiang L., Zhang X., Wang F. Soluble neodymium chloride 2-ethylhexanol complex as a highly active catalyst for controlled isoprene polymerization // *Polymer*. 2007. V. 48. N 9. P. 2470–2474. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.02.027>
- [2] Марина Н. Г., Монаков Ю. Б., Сабиров З. М., Толстиков Г. А. Соединения лантаноидов — катализаторы стереоспецифической полимеризации диеновых мономеров (обзор) // *Высокомолекуляр. соединения*. 1991. Т. 33. № 3. С. 467–496 [Marina N., Monakov Y., Sabirov Z., Tolstikov G. Lanthanide compounds — catalysts of stereospecific polymerization of diene monomers // *Review. Polym. Sci. USSR*. 1991. V. 33. N 3. P. 387–417. [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(91\)90237-K](https://doi.org/10.1016/0032-3950(91)90237-K)].
- [3] Zhang Z., Cui D., Wang B., Liu B., Yang Y. Polymerization of 1,3-conjugated dienes with rare-earth metal precursors // *Molecular catalysis of rare-earth elements. Structure and bonding* / Ed by P. Roesky. 2010. V. 137. P. 49–108. https://doi.org/10.1007/430_2010_16
- [4] Friebe L., Nuyken O., Obrecht W. Neodymium-based Ziegler/Natta catalysts and their application in diene polymerization // *Adv. Polym. Sci.* 2006. P. 1–154. https://doi.org/10.1007/12_094
- [5] Tanaka R., Yuuya K., Sato H., Eberhardt P., Nakayama Y., Shiono T. Synthesis of stereodiblock polyisoprene consisting of cis-1,4 and trans-1,4 sequences by using a neodymium catalyst: Change of the stereospecificity triggered by an aluminum compound // *Polym. Chem.* 2016. V. 7. N 6. P. 1239–1243. <https://doi.org/10.1039/C5PY01872B>
- [6] Пат. РФ 2539655 (опубл. 2015). Способ получения цис-1,4-полиизопрена.
- [7] Li G., Ren C., Dong W., Jiang L., Zhang X., Wang F. A highly active neodymium chloride isopropanol complex/modified methylaluminumoxane catalyst for preparing polyisoprene with high cis-1,4 stereospecificity and narrow molecular weight distribution // *Chin. J. Polym. Sci.* 2010. V. 28. N 2. P. 157–164. <https://doi.org/10.1007/s10118-010-8238-3>
- [8] Fan C., Bai C., Cai H., Dai Q., Zhang X., Wang F. Preparation of high cis-1,4 polyisoprene with narrow molecular weight distribution via coordinative chain transfer polymerization // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2010. V. 48. N 21. P. 4768–4774. <https://doi.org/10.1002/pola.24268>
- [9] Захаров В. П., Берлин А. А., Монаков Ю. Б., Дебердеев Р. Я. Физико-химические основы протекания быстрых жидкофазных процессов. М.: Наука, 2008. С. 197–235.
- [10] Захаров В. П., Мингалеев В. З., Захарова Е. М., Насыров И. Ш., Жаворонков Д. А. Совершенство

- ование стадии приготовления неодимового катализатора в производстве изопренового каучука // ЖПХ. 2013. Т. 86. № 6. С. 967-971 [Zakharov V. P., Mingaleev V. Z., Zakharova E. M., Nasyrov I. Sh., Zhavoronkov D. A. Improvement of the neodymium catalyst preparation step in isoprene rubber production // Russ. J. Appl. Chem. 2013. V. 86. N 6. P. 909–913. <https://doi.org/10.1134/S1070427213060219>].
- [11] Deberdeev R., Berlin A., Dyakonov G., Zakharov V., Monakov Y. Fast chemical reaction in turbulent flows: Theory and practice. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire (Unnited Kingdom): Smithers Rapra, 2013. P. 3–101.
- [12] Дорохов И. Н., Дранишников Л. В., Кафаров В. В. Системный анализ процессов химической технологии. Процессы полимеризации. М.: Наука, 1991. С. 10–51.
- [13] Усманов Т. С., Спивак С. И., Усманов С. М. Обратные задачи формирования молекулярно-массовых распределений. М.: Химия, 2004. С. 119–145.
- [14] Monakov Y., Sigaeva N., Urazbaev V. Active sites of polymerization. Multiplicity: Stereospecific and kinetic heterogeneity. Leiden: Brill Acad. Publ., 2005. P. 369–397.
- [15] Будтов В. П., Зотиков Э. Г., Пономарева Е. Л., Гандельсман М. И. Определение функции распределения по кинетической активности каталитической системы // Высокомолекуляр. соединения. 1985. Т. 27. № 5. С. 1094–1097.
- [16] Тихонов А. Н., Гончарский А. В., Степанов В. В., Ягола А. Г. Численные методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1990. С. 101–156.
- [17] Захаров В. П., Мингалеев В. З., Берлин А. А., Насыров И. Ш., Жаворонков Д. А., Захарова Е. М. Кинетическая неоднородность титановых и неодимовых катализаторов производства 1,4-цис-полиизопрена // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 3. С. 69–75. <https://doi.org/10.7868/S0207401X15030139>
- [18] Miftakhov E., Mustafina S., Medvedeva O., Zhavoronkov D., Mustafina S. Building a model of the isoprene polymerization process in the presence of microheterogeneous neodymiumcatalytic systems // IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 2019. V. 282. N 1. P. 1–8. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/282/1/012030>
- [19] Жаворонков Д. А., Мифтахов Э. Н., Мустафина С. А., Насыров И. Ш., Захаров В. П. Моделирование и теоретические исследования процесса полимеризации изопрена в присутствии микрогетерогенных неодимовых каталитических систем // Вестн. Башкир. гос. ун-та. 2018. Т. 23. № 4. С. 1079–1083.
- [20] Подвальный С. Л. Моделирование промышленных процессов полимеризации. М.: Химия, 1979. С. 48–67.
- [21] Пат. РФ 2020610226 (опубл. 2020). Решение прямой задачи непрерывного процесса полимеризации изопрена в присутствии микрогетерогенных каталитических систем.
- [22] Бодрова В. С., Пискарева Е. П., Бубнова С. В., Кормер В. А. Реакции переноса в процессах полимеризации изопрена под влиянием каталитической системы на основе хлорида неодима // Высокомолекуляр. соединения. 1988. Т. 30А. № 11. С. 2031–2036.
-